

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

⑪ N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 387 267

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 78 10619

⑭ **Colorants monoazoïques hydrosolubles.**

⑮ Classification internationale (Int. Cl.²). **C 09 B 29/00; D 06 P 1/06, 3/24.**

⑯ Date de dépôt 11 avril 1978, à 14 h 58 mn.

⑰ ⑱ ⑲ Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée en Grande-Bretagne le 13 avril 1977, n. 15.282/1977 au nom de la demanderesse.*

⑳ Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 45 du 10-11-1978.

㉑ Déposant : Société dite : **IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED**, résidant en
Grande-Bretagne.

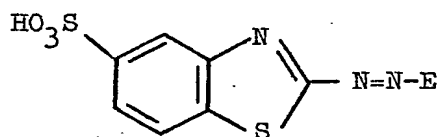
㉒ Invention de :

㉓ Titulaire : *Idem* ㉑

㉔ Mandataire : **Rinuy, Santarelli.**

La présente invention concerne des colorants monoazoïques, de même que leur application sur des matières textiles.

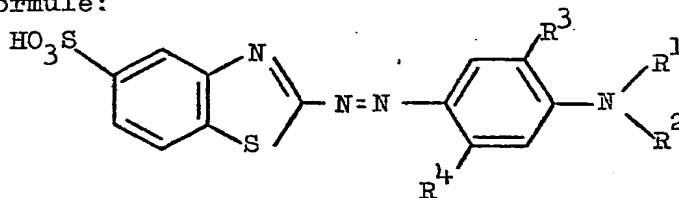
Elle a pour objet les colorants monoazoïques hydrosolubles qui, sous la forme d'acide libre, répondent à la formule:



où E représente le reste d'un constituant de copulation exempt de radicaux acide sulfonique.

Le reste du constituant de copulation représenté par E peut être le reste d'un constituant de copulation de l'une quelconque des séries connues (c'est-à-dire de tout composé qui réagit avec un composé diazoïque pour former un colorant azoïque) à la condition qu'il ne contienne pas de radical acide sulfonique. De préférence, E représente le reste d'un constituant de copulation de la série de la pyrazolone, de l'aminopyrazole, de la 2,6-dihydroxypyridine, de la 2,6-diaminopyridine, de l'indole ou des arylamines et peut porter des substituants quelconques, autres que des radicaux acide sulfonique, qui conviennent pour de tels restes.

Une classe préférée de colorants de l'invention comprend ceux de formule:



où R^1 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle éventuellement substitué, R^2 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle éventuellement substitué, un radical aryle éventuellement substitué ou un radical cycloalkyle, R^3 représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle inférieur ou un radical alkoxy inférieur et R^4 représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle inférieur, un radical alkoxy inférieur ou un radical acylamino.

Aux fins de l'invention, on qualifie d'"inférieurs" les radicaux alkyle et alkoxy de 1 à 4 atomes de carbone.

Les radicaux alkyle éventuellement substitués qui peuvent être représentés indépendamment par R^1 et R^2 sont de préférence des radicaux alkyle inférieurs éventuellement substitués dont des exemples sont les radicaux hydroxyalkyle inférieur ,
 5 par exemple β -hydroxyéthyle, β -hydroxypropyle, γ -hydroxypropyle ou δ -hydroxybutyle, les radicaux (alkoxy inférieur) (alkyle inférieur), par exemple β -méthoxyéthyle, β -éthoxyéthyle et γ -méthoxypropyle, les radicaux aryloxy (alkyle inférieur), par exemple β -phénoxyéthyle, les radicaux cyano (alkyle inférieur), par exemple
 10 ple cyanoéthyle, les radicaux aryl (alkyle inférieur), par exemple benzyle, chlorobenzyle et β -phényléthyle, les radicaux acyloxy (alkyle inférieur), par exemple β -acétoxyéthyle et β -benzoyloxyéthyle, les radicaux alkoxycarbonyl (alkyle inférieur), par exemple β -méthoxycarbonyléthyle, les radicaux (alkoxy inférieur)-
 15 (alkoxy inférieur)carbonyl (alkyle inférieur), par exemple β -(β -méthoxyéthoxycarbonyl)éthyle, et les radicaux chloroalkyle inférieur , par exemple γ -chloropropyle.

Les radicaux acylamino qui peuvent être représentés par R^4 comprennent en particulier des radicaux des formules
 20 $-NHCOR^5$ et $-NHSO_2R^6$ où R^5 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle et spécialement un radical alkyle inférieur, un radical aryle ou un radical aminoalkyle et R^6 représente un radical aryle ou alkyle inférieur éventuellement substitué.

Les colorants faisant l'objet de l'invention peuvent
 25 être préparés par copulation de l'acide 2-amino-1,3-benzothiazole-5-sulfonique diazoté avec un constituant de copulation exempt de radicaux acide sulfonique.

L'acide 2-amino-1,3-benzothiazole-5-sulfonique peut être préparé par réduction de l'acide 3-nitro-4-thiocyanobenzènesulfonique qui s'obtient lui-même à partir d'acide 4-amino-3-nitrobenzènesulfonique par une réaction de Sandmeyer.
 30

Des constituants de copulation convenant pour la préparation des colorants sont notamment les pyrazolones et spécialement les 1-aryl-5-pyrazolones, comme la 1-phényl-3-méthyl-5-pyrazolone, la 1-phényl-3-carboéthoxy-5-pyrazolone et la 1-phényl-3-(N-phénylcarbamoyle)-5-pyrazolone, dont les radicaux phényle en position 1 peuvent être éventuellement davantage substitués, par exemple par des atomes de chlore ou de brome et radicaux méthyle, méthoxy, éthoxy, nitro, sulfamoyle ou acétyl-
 40 amino; les 2,6-dihydroxypyridines (ou 6-hydroxypyrid-2-ones),

comme la 3-cyano-4-méthyl-2,6-dihydroxypyridine, la 1-(éthyl, butyl ou 2-éthylhexyl)-3-cyano-4-méthyl-6-hydroxypyrid-2-one, la 1-éthyl-3-carbamoyl-4-méthyl-6-hydroxypyrid-2-one et la 1-éthyl-4-méthyl-6-hydroxypyrid-2-one; les aminopyrazoles, comme
5 le 1-phényl-3-méthyl-5-aminopyrazole, le 1,3-diméthyl-5-aminopyrazole et le 3-phényl-5-aminopyrazole; les 2,6-diaminopyridines, comme la 3-cyano-4-méthyl-2,6-diaminopyridine, la 3-cyano-4-méthyl-2,6-dibutylaminopyridine et la 2,4,6-triaminopyridine; et les indoles, comme le 2-phénylindole, le 1-éthyl-2-phénylindole et le 1,2-diméthylindole.
10

Des constituants de copulation spécialement appropriés sont les arylamines, par exemple la N,N-diéthylaniline, la N,N-diéthyl-m-toluidine, la N-benzylaniline, la N-(o-chlorobenzyl)-aniline, la N-éthyl-N-benzyl-m-toluidine, la N-butyl-N-benzyl-m-toluidine, la N-éthyl-N-(o-chlorobenzyl)-m-toluidine, la N-éthyl-N-(β-hydroxyéthyl)aniline, la N,N-bis(β-hydroxyéthyl)aniline, la N-éthyl-N-(β-méthoxyéthyl)aniline, la N-éthyl-N-(β-phénoxyéthyl)aniline, la N-éthyl-N-(β-cyanoéthyl)aniline, la N-éthyl-N-(β-phényléthyl)aniline, la N-éthyl-N-(β-phényléthyl)-m-toluidine, la N-éthyl-N-(β-acétoxyéthyl)-m-toluidine, la N-éthyl-N-(β-benzoyloxyéthyl)-m-toluidine, la N,N-bis(β-éthoxycarbonyléthyl)-aniline, la N,N-bis[β-(β'-méthoxyéthoxycarbonyl)éthyl]aniline, la N-éthyl-N-(β-chloroéthyl)aniline, le N,N-diéthyl-m-aminoacétanilide, le N,N-diéthyl-m-aminobenzanilide, la N-benzyl-2-méthoxy-5-méthylaniline, la N-(p-chlorobenzyl)-2-méthoxy-5-méthylaniline, la N,N-diéthyl-2-méthoxy-5-acétylaminoaniline, la N-benzyl-o-chloroaniline et la N,N-diéthyl-m-tosylaminoaniline.
20
25

Les réactions conduisant à la formation des colorants de l'invention peuvent être exécutées dans des conditions qui ont été décrites en détail dans la littérature à propos de telles réactions. De même, les colorants peuvent être isolés suivant des techniques connues et, comme dans le cas d'autres colorants contenant des radicaux acide sulfonique, il est souvent favorable d'isoler et d'utiliser les colorants sous la forme de leurs sels hydrosolubles et en particulier de leurs sels de métaux alcalins et d'ammonium et spécialement de leurs sels de sodium. Il convient de noter que l'invention concerne tant les acides libres que leurs sels.
30
35
40

Les colorants de l'invention se prêtent à l'applica-

tion sur des matières textiles de polyamide, comme la laine ou la soie, mais spécialement sur les matières textiles de polyamide synthétique, comme de Nylon 6.6, de Nylon 6 ou de Nylon 11, suivant toute technique générale connue pour l'application de colorants acides sur de telles matières textiles. Ces colorants confèrent différentes nuances d'une haute solidité aux traitements au mouillé et à la lumière.

L'invention est illustrée sans être limitée par les exemples suivants dans lesquels les parties et pourcentages sont toujours en poids.

EXEMPLES 1 ET 2 A47

On dissout 0,8 partie de nitrite de sodium dans 10 parties d'acide sulfurique à 98% à 25-35°C et on refroidit la solution à 0°C. Sous vive agitation, on y ajoute 2,3 parties d'acide 2-amino-1,3-benzothiazole-5-sulfonique et on maintient la température à 0°C pendant l'addition de 12,5 parties d'eau. On agite le mélange à 0°C pendant encore 2 heures au terme desquelles on détruit l'excès d'acide nitreux en présence par addition d'acide sulfamique.

Sous agitation, on ajoute la suspension du sel de diazonium à un mélange de 2,11 parties de N-éthyl-N-benzylaniline et de 100 parties d'eau. Après encore 2 heures d'agitation, on recueille par filtration le colorant, qui se présente sous la forme de l'acide sulfonique libre, qu'on lave à l'eau jusqu'à ce que celle-ci soit exempte d'acide, puis qu'on convertit en sel de sodium par réaction avec de l'hydroxyde de sodium. Ce colorant teint les fibres et étoffes de polyamide synthétique, en bain de teinture neutre ou faiblement acide, en nuances d'un rouge clair ayant des propriétés de solidité bonnes à très bonnes.

On prépare comme décrit ci-après l'acide 2-amino-1,3-benzothiazole-5-sulfonique utilisé dans le présent exemple.

On dissout 24 parties de 4-amino-3-nitrobenzène-sulfonate de sodium sous agitation dans 125 parties d'acide sulfurique 1M et on refroidit la solution à 0°C, puis on la diazote par addition lente de 50 parties d'une solution 2M de nitrite de sodium. On ajoute ensuite 15 parties d'acétate de sodium, après quoi on verse le nouveau mélange dans une solution agitée de 15,2 parties de thiocyanate d'ammonium et de 0,5 partie de thiocyanate cuivreux dans 200 parties d'eau. Après 2 heures, le dégagement d'azote cesse et on ne peut plus déceler de

sel de diazonium dans le mélange de réaction. On ajoute le mélange complet à un mélange de 50 parties de limaille de fer, de 100 parties d'eau et de 1 partie d'acide chlorhydrique à 36%, qu'on a préalablement agité et chauffé à 95°C pendant 30 minutes, après quoi on poursuit l'agitation à 90-95°C pendant 2 heures. On alcalinise le mélange ensuite par addition de 4 parties de carbonate de sodium, puis on le filtre. On acidifie le filtrat limpide en y ajoutant de l'acide chlorhydrique et on recueille par filtration le précipité formé qu'on lave à l'eau et qu'on sèche à 120°C.

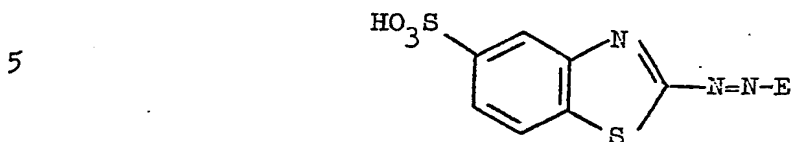
On obtient d'autres colorants intéressants en combinant le constituant diazoïque avec les constituants de copulation énumérés ci-après en opérant comme décrit dans l'exemple 1 et en modifiant les conditions de copulation suivant les nécessités en fonction de la nature du constituant de copulation. Ces colorants teignent les matières textiles de polyamide en les nuances indiquées.

<u>Exemple</u>	<u>Constituant de copulation</u>	<u>Nuance</u>
	2 N-éthyl-N-(n-butyl)-m-toluidine	rubis
20	3 N-benzylaniline	rouge
	4 N-éthyl-N-(o-chlorobenzyl)-m-toluidine	rouge bleuâtre
	5 N-benzyl-2-méthoxy-5-méthylaniline	rubis
	6 N-éthyl-N-(β-benzoyloxyéthyl)aniline	rouge
	7 diphénylamine	rouge bleuâtre
25	8 N-benzyl-o-chloroaniline	orange
	9 2,6-diaminopyridine	orange
	10 1-phényl-3-méthyl-5-aminopyrazole	jaune
	11 2-phénylindole	orange
	12 N-éthyl-N-benzyl-m-toluidine	rouge bleuâtre
30	13 N-benzyl-m-toluidine	rouge
	14 N-éthyl-N-benzyl-2-méthoxy-5-méthylaniline	rubis
	15 N-méthyldiphénylamine	rouge bleuâtre
	16 N,N-diéthyl-m-toluidine	rouge bleuâtre
35	17 N,N-diéthyl-m-aminoacétanilide	rubis
	18 N,N-diéthyl-m-aminobenzanilide	rubis
	19 N,N-diéthyl-m-anisidine	rouge bleuâtre
	20 N,N-diéthyl-m-chloroaniline	rouge
	21 N,N-diéthyl-m-bromoaniline	rouge
40	22 N-(o-chlorobenzyl)-2-méthoxy-5-méthylaniline	rubis

<u>Exemple</u>	<u>Constituant de copulation</u>	<u>Nuance</u>
	N-(o-chlorobenzyl)aniline	écarlate
	N-éthyl-N-(β-phényléthyl)aniline	rouge bleuâtre
	N-éthyl-N-(β-phénoxyéthyl)aniline	rouge bleuâtre
5	N-éthyl-N-(β-acétoxyéthyl)aniline	rouge bleuâtre
	N,N-bis(β-acétoxyéthyl)-m-toluidine	rouge
	N,N-bis(β-benzoyloxyéthyl)aniline	rouge
	N,N-bis(β-benzoyloxyéthyl)-m-toluidine	rouge
	N-éthyl-N-(β-[4-t-butylphénoxy]éthyl)-aniline	rouge
10	N-éthyl-N-(β-[4-bromophénoxy]éthyl)-aniline	rouge
	N-éthyl-N-(β-[2-chlorophénoxy]éthyl)-aniline	rouge
	N-éthyl-N-(β-[4-chlorophénoxy]éthyl)-aniline	rouge
15	N,N-bis(β-phényléthyl)-m-toluidine	rubis
	N-éthyl-N-(β-hydroxyéthyl)-m-toluidine	rubis
	N,N-bis(β-hydroxyéthyl)-m-toluidine	rubis
	N-(β-cyanoéthyl)-N-(β-hydroxyéthyl)-m-toluidine	rouge
20	N-éthyl-N-(β-chloroéthyl)-m-toluidine	rouge
	N,N-bis(β-cyanoéthyl)aniline	orange
	2-méthylindole	jaune
	1-phényl-3-méthylpyrazol-5-one	jaune
	1-phényl-3-carboéthoxypyrazol-5-one	jaune
25	1-phényl-3-carbamoylpyrazol-5-one	jaune
	3-cyano-4-méthyl-2,6-dihydroxypyridine	jaune verdâtre
	3-carbamoyl-4-méthyl-2,6-dihydroxypyridine	jaune verdâtre
	1-éthyl-3-cyano-4-méthyl-6-hydroxypyrid-2-one	jaune verdâtre
30	1-butyl-3-cyano-4-méthyl-6-hydroxypyrid-2-one	jaune verdâtre

REVENDICATIONS

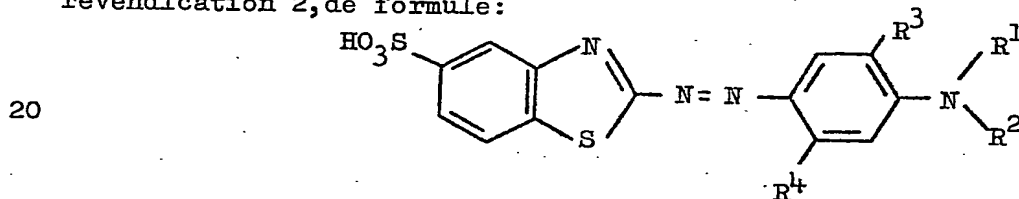
1 - Colorant monoazoïque hydrosoluble qui, sous forme d'acide libre, répond à la formule:



où E représente le reste d'un constituant de copulation exempt de radicaux acide sulfonique.

2 - Colorant monoazoïque hydrosoluble suivant la revendication 1, dans la formule duquel E représente le reste d'un constituant de copulation de la série de la pyrazolone, de l'aminopyrazole, de la 2,6-dihydroxypyridine, de la 2,6-diamino-
15 pyridine, de l'indole ou des arylamines.

3 - Colorant monoazoïque hydrosoluble suivant la revendication 2, de formule:



où R¹ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle éventuellement substitué, R² représente un atome d'hydrogène, un
25 radical alkyle éventuellement substitué, un radical aryle éventuellement substitué ou un radical cycloalkyle, R³ représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle inférieur ou un radical alkoxy inférieur et R⁴ représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle inférieur, un radical al-
30 koxy inférieur ou un radical acylamino.

4 - Procédé de préparation d'un colorant monoazoïque hydrosoluble suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on couple l'acide 2-amino-1,3-benzothiazole-5-sulfonique diazoté avec un constituant de copulation exempt de radicaux acide sul-
35 fonique.

5 - Colorant monoazoïque hydrosoluble, obtenu par un procédé suivant la revendication 3 ou 4.

6 - Procédé de coloration des matières textiles de polyamide, caractérisé en ce qu'on applique sur celles-ci un co-
40 lorant monoazoïque hydrosoluble suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3 et 5.

7 - Matières textiles de polyamide, colorées par un procédé suivant la revendication 6.